

Family list
2 family member for:
JP8259703

[Back to JP8259703](#)

Derived from 1 application.

**1 FLUOROPOLYMER COMPOSITION AND CROSSLINKED OBJECT AND USE
THEREOF**

Publication info: **JP3477892B2 B2** - 2003-12-10
JP8259703 A - 1996-10-08

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

FLUOROPOLYMER COMPOSITION AND CROSSLINKED OBJECT AND USE THEREOF**Publication number:** JP8259703**Publication date:** 1996-10-08**Inventor:** ICHIKAWA KENJI; TATEMOTO MASANAGA**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:**

- International: C08J3/24; C08K5/10; C08K5/14; C08K5/17; C08K5/23;
C08K5/3477; C08L27/12; C09D127/12; C09J127/12; C09K3/10;
H01B3/30; C08J3/24; C08K5/00; C08L27/00; C09D127/12;
C09J127/00; C09K3/10; H01B3/30; (IPC1-7): C08J3/24;
C08K5/14; C08K5/23; C08K5/3477; C08L27/12; C09K3/10;
H01B3/30

- european:**Application number:** JP19950060821 19950320**Priority number(s):** JP19950060821 19950320**Report a data error here****Abstract of JP8259703**

PURPOSE: To obtain a fluoropolymer composition giving a cured object excellent in chemical resistance, weatherability, tensile strength, tensile elongation, etc., by compounding a polyfunctional compound with a specific fluoropolymer and a radical generator in a given proportion. **CONSTITUTION:** A polyfunctional compound (A) such as triallyl isocyanurate, N,N'-m-phenylenebismaleimide, or diallyl phthalate is mixed with an ingredient (B) consisting of an iodinated and/or brominated fluoropolymer (e.g. a vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymer having an iodine atom at each end) and a blend thereof and with a radical generator (C) (e.g. dicumyl peroxide), the amount of the ingredient (A) being 17-99wt.% based on the sum of the ingredients (A) and (B) and the amount of the ingredient (C) being preferably 0.001-10 pts.wt. per 100 pts.wt. the sum of the ingredients (A) and (B). Thus, the objective composition is obtained which is suitable for use in applications including a molding material, a paint, and an adhesive.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259703

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24			C 0 8 J 3/24	
C 0 8 K 5/14			C 0 8 K 5/14	
5/23	K J K		5/23	K J K
5/3477			5/3477	
C 0 8 L 27/12	K F Y		C 0 8 L 27/12	K F Y
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-60821

(22) 出願日 平成7年(1995)3月20日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 市川 賢治

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 建元 正祥

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 含フッ素ポリマー組成物、ならびにその架橋体および用途

(57) 【要約】

【構成】 (a) 多官能性化合物、(b) ヨウ素および／または臭素を含有する含フッ素ポリマーおよびそのブレンド物、および(c) ラジカル発生源から本質的に成り、かつ成分(a)が成分(a)と成分(b)の合計量の17～99重量%であることを特徴とする架橋性含フッ素ポリマー組成物。

【効果】 本発明によれば、優れた耐薬品性および耐候性を有しており、さらに、高い引張強度および引張伸びを有する架橋体が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 多官能性化合物、(b) ヨウ素および/または臭素を含有する含フッ素ポリマーおよびそのブレンド物、および (c) ラジカル発生源からなり、かつ成分 (a) が成分 (a) と成分 (b) の合計量の 17~99 重量%であることを特徴とする含フッ素ポリマー組成物。

【請求項 2】 成分 (b) が、成分 (b) の 0.001~10 重量%のヨウ素または 0.05~15 重量%の臭素を含有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 成分 (b) が成分 (a) と成分 (b) の合計量の 1~83 重量%である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】 成分 (c) が、成分 (a) と成分 (b) の合計 100 重量部に対して、0.001~10 重量部、好ましくは 0.01~5 重量部である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】 成分 (a) が、成分 (a) と成分 (b) の合計量の 20~90 重量%、好ましくは 23~70 重量%である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】 請求項 1 に記載のポリマー組成物を架橋して得られる架橋体。

【請求項 7】 請求項 1 に記載のポリマー組成物からなる成型材料組成物。

【請求項 8】 請求項 1 に記載のポリマー組成物からなる樹脂改質剤組成物。

【請求項 9】 請求項 1 に記載のポリマー組成物からなる架橋剤組成物。

【請求項 10】 請求項 1 に記載のポリマー組成物からなる塗料組成物。

【請求項 11】 請求項 1 に記載のポリマー組成物からなる接着剤組成物。

【請求項 12】 請求項 1 に記載のポリマー組成物からなるシーラント。

【請求項 13】 請求項 1 に記載のポリマー組成物に無機化合物または成分 (b) の含フッ素ポリマー以外の耐熱性樹脂を混合分散したものを架橋して得られる架橋体。

【請求項 14】 架橋体が電気絶縁体である請求項 6 に記載の架橋体。

【請求項 15】 架橋体が、耐熱性シート、耐熱性フィルム、または耐熱性チューブである請求項 6 に記載の架橋体。

【請求項 16】 架橋体がエンジンまたはコンプレッサのシール材である請求項 6 または 13 に記載の架橋体。

【請求項 17】 架橋体が IC 基板である請求項 6 に記載の架橋体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、含フッ素ポリマー組成

物、ならびにその架橋体および用途に関する。本発明の含フッ素ポリマー組成物は、多官能性化合物に由来する電気絶縁性およびその高架橋構造による耐溶剤性、耐熱性などの化学的特性に加えてフッ素ポリマー本来の化学的特性に由来する耐溶剤、耐油、耐酸、耐アルカリ性および耐薬品性、耐候性などを有し、また架橋密度を任意に調節することができ、その調節により弾性率、硬度、引張強度、引張伸びなどを自由にコントロールできる物理的特性を併せ持っている。

10 【0002】

【従来の技術】 一般に、多官能性化合物のホモポリマー、例えばイソシアヌル環に 3 つのアリル基を有するトリアリルイソシアヌレート (TAIC) ホモポリマーは、イソシアヌル環を骨格とする他の樹脂と同様、耐熱性、電気特性の優れた樹脂であり、電気絶縁用途などの加工容易な成型材料として使用することが望まれている (参照: 科学と工業 56, (7) 254-262 (1982); 57(8) 302-308 (1983))。しかしながら、TAIC の高分子量重合体は、非常に硬くて脆い樹脂であり、融点以上に昇温しても溶融せず成型性が悪い、などの問題点を持つ (参照: アメリカ合衆国特許第 3576789 号; 京都大学日本化学繊維研究所講演集 26, 31-72 (1969))。そのため、TAIC の場合、その耐熱性の良い構造から、成型材料用のモノマーとしての用途より架橋剤としての用途が多い。

20 【0003】 更に、エラストマーの架橋の際の TAIC とエラストマーとの混合の便宜上の問題から、低重合度のプレポリマーの開発がさかんに行われているが (参照: 特開昭 53-77294 号公報; 特開平 2-274709 号公報)、高分子量重合体としての用途は上記の問題点から、依然として見出されていないのが現状である (参照: 科学と工業 56, (7) 254-262 (1982); 57(8) 302-308 (1983))。

30 【0004】 また、多官能性化合物の共重合体としては、ポリエステル成型品の機械的特性の改良を目的として、ポリアリル化合物を高含量 (1~50 重量%) でポリエステルと共重合させて、その耐溶剤性、耐熱性、高温機械強度を改良したという報告もあるが (参照: 特開昭 53-117047 号公報)、これもポリエステルの改質を主体としたものである。

【0005】 一方、エラストマーないし非エラストマー状の含フッ素ポリマーは、耐熱性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質、耐候性などの優れた材料として知られ、耐熱、耐食ライニング、コーティング、電線破壊、パッキンなど広範囲な用途に用いられている。含フッ素ポリマーは、その特性を生かすために、しばしば架橋される。主としてエラストマーの改質に用いられる架橋は、ポリアミン架橋、過酸化合物架橋、ポリオール架橋などが通常行われ、使用目的に応じて選択されている。更に、放射線架橋も知られており、重合体鎖内に、ラジカ

ルを発生させ、ラジカル同士の結合により橋かけ反応を起こさせるものと考えられている。更にまた、架橋は含フッ素ポリマーの機械的性質、耐薬品性、耐クリープ性などの性能を高めるのに有効であり、従って、架橋が容易にかつ簡単に行われることは大きな利益をもたらす。

【0006】また、架橋による改質に関しては、熱可塑性プラスチックにおいて、アリル化合物の架橋により、熱的特性や高温機械強度を向上させることができるという報告例がある(参照：西独公開特許第2336625号；アメリカ合衆国特許第3947525号)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】含フッ素ポリマーは、耐熱性樹脂いわゆるエンブラ樹脂(ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂など)として取り扱われているが、実際には高温での耐クリープ性、機械的強度(引張破断強度、引張弾性率、粘弾性率など)に若干の問題がある。例えば、結晶融点以上の温度での流れ出しなどの機械物性の低下、放射線架橋するものについては、ポリマー主鎖切断による着色、高温伸度および強度の低下などである。また、ポリマー組成によっては、耐薬品性においても十分とは言えないのが実状であり、更なる改良が求められている。

【0008】一方、多官能性化合物、中でもトリアリルイソシアヌレート(TAIC)のホモポリマーは耐熱性、電気特性の優れた樹脂であるが、前述のような欠点があるため、TAICの用途の大部分はモノマーやプレポリマーでの架橋剤用途である。それ故、TAIC本来の優れた耐熱性および電気特性を生かした電気絶縁材料としての加工容易な成型材料の開発が望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)多官能性化合物、(b)ヨウ素および/または臭素を含有する含フッ素ポリマーおよびそのブレンド物、および(c)ラジカル発生源からなり、かつ成分(a)が成分(a)と成分(b)の合計量の17～99重量%であることを特徴とする含フッ素ポリマー組成物を提供する。

【0010】多官能性化合物(a)としては、パーオキシラジカルとポリマーラジカルに対して反応性を有するものであれば原則として有効であって、特に種類は制限されない。多官能性化合物(a)の官能基は、例えば、ビニル基、アリル基、アクリルエステル基、メタクリルエステル基、硫黄などである。官能基の数は、少なくとも2以上で特に制限はない。多官能性化合物(a)としては、好ましいものを例示すれば、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタールアミド、3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロ-1,7-オクタジエン、4,4,5,5-テトラフル

オロ-1,5-ヘキサジエン、4,4,5,5,6,6,7,7-オクタフルオロ-1,9-デカジエン、5,5,6,6,6-ペンタフルオロ-1-ヨード-1,3-ブテン、1,3-ジクロロ-1,1,1,6,6,6-ヘキサフルオロ-2,5-ビストリフロロメチル-2,4-ヘキサジエン、1,4,7-パーフルオロオクタトリエンなどの不飽和化合物が挙げられる。多官能性化合物(a)の使用量の下限は、通常成分(a)と成分(b)の合計量の17重量%、好ましくは20重量%、より好ましくは23重量%、特に好ましくは26重量%であってよい。多官能性化合物(a)の使用量の上限は、通常99重量%、好ましくは90重量%、より好ましくは70重量%、特に好ましくは50重量%であってよい。多官能性化合物

(a)が17～99、特に23～99重量%の範囲において、組成物を使用して得られた硬化物は最大値の引張破断強度および破断伸度を示す。

【0011】多官能性化合物(a)(例えばTAIC)を部分的におよび全体的にフッ素化したものなどを用いた場合、含フッ素ポリマー(b)への混合、分散状態は更に良好になり、多官能性化合物(a)の含有量を増加させることができる。また、成分(a)をより高含有量添加するには、成分(b)の末端に多官能性化合物を少量付加させ、成分(a)と成分(b)の間の相溶性を向上させたものを用いるのが良い。そのポリマー合成法及び架橋フィルム物性については実施例5、6に示した。

【0012】さらに、別の方法として、多官能性化合物(a)をより高含有量添加するには、各種有機溶剤、フッ素系有機溶剤、炭化水素系ゴム、フッ素系ゴムなどからなる相溶化剤をブレンドすることにより達成できることもある。また、成分(a)として、そのホモポリマーが本来脆性である多官能性化合物を用い、かつ成分

(a)が高含有量の架橋体を成型する場合、架橋後の成型体に脆性が現れやすくなる。そのため、成分(b)として、エラストマーのような衝撃を吸収するようなポリマーを用いてブレンド架橋した方が、より効果的に脆性が改良される。

【0013】含フッ素ポリマー(b)は、ポリマーに化学結合したヨウ素原子および/または臭素原子を含有する。含フッ素ポリマー(b)において、ヨウ素原子の含有量は0.001～10重量%、好ましくは0.01～5.0重量%であり、臭素原子の含有量は0.05～15重量%、好ましくは0.05～7.5重量%である。含フッ素ポリマー(b)の使用量は、成分(a)と成分(b)の合計量の1～83重量%、好ましくは10～80重量%、より好ましくは30～77重量%、特に好ましくは50～74重量%である。含フッ素ポリマー

(b)の分子量は、通常1000～10000000、例えば1000～10000000であってよい。含フッ素ポリマー(b)の分子の少なくとも1つの末端、より好ましくは両方の末端にヨウ素および/または臭素が存

在することが好ましい。通常、成分(a)の使用量は、成分(a)と成分(b)との合計量の約16重量%が上限値として用いられることは知られている(例えば、特公昭60-52173号公報)。一般に、成分(a)をこの上限値以上で用いること自体、常識的ではないと考えられていた。

【0014】含フッ素ポリマー(b)は、例えばラジカル発生源および式:

RfX_m

[式中、Rfは、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基であり、Xは、ヨウ素または臭素であり、mはRfの結合手の数であって、1以上、好ましくは1~2の整数である。]で示されるアイオダイド化合物またはブロマイド化合物の存在下に、ヨウ素または臭素を含んでいてもいなくてもよいフルオロオレフィンと重合することによって製造することができる。

【0015】含フッ素ポリマー(b)は、また例えば、ヨウ素および/または臭素を結合したフルオロオレフィンの単独重合からなる含フッ素ホモポリマー、および該フルオロオレフィンと、これと共重合しうる少なくとも1種の他のフルオロオレフィンおよび/または α -オレフィンとからなるコポリマーである。また、成分(a)との相溶性向上やブレンドしやすさのため、これらモノマーをブロック状またはグラフト状に共重合させたコポリマーとすることがより効果的である。

【0016】アイオダイド化合物およびブロマイド化合物は、モノアイオダイド化合物、モノブロマイド化合物、ジアイオダイド化合物、ジブロマイド化合物などであってもよい。アイオダイド化合物およびブロマイド化合物の具体例としては、モノヨードパーフルオロメタン、2-ヨード-1-ハイドロパーフルオロエタン、2-ヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロプロパン、1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、2-クロロ-1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、2,4-ジクロロ-1,5-ジヨードパーフルオロペンタン、4-ヨードパーフルオロブテン-1、モノブロモパーフルオロメタン、2-ブロモ-1-ハイドロパーフルオロエタン、2-ブロモパーフルオロプロパン、1,4-ジブロモパーフルオロプロパン、1,3-ジブロモパーフルオロプロパン、1,3-ジブロモ-2-クロロパーフルオロプロパン、1,5-ジブロモ-2,4-ジクロロパーフルオロペンタン、4-ブロモパーフルオロブテン-1などが例示できる。

【0017】フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ビニリデンフロライド、ビニルフルオライド、ヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビ

ニルエーテル)などが例示できる。 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、スチレンなどが例示できる。ヨウ素および/または臭素を結合したフルオロオレフィンとしては、例えば、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CFCF_2I$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CFCF_2CF_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ などが例示される。

【0018】含フッ素ポリマー(b)の製造法は、例えば、特公昭63-41928号公報、特公昭61-31725号公報、特公昭61-57324号公報、特公平1-57125号公報、特公平1-16844号公報、特公平5-405号公報などに詳述されている。含フッ素ポリマー(b)としては、ヨウ素、臭素およびその他架橋部位のより多いものを用いた方が、多官能性化合物(a)をより高含有量で添加することができる。

【0019】ラジカル発生源(c)としては、例えば、有機パーオキシド化合物、アゾビス化合物などが挙げられる。ラジカル発生源(c)の使用量は、成分(a)と成分(b)の合計100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。要すれば、放射線(γ 線、電子線、 α 線、 β 線、X線など)、紫外線などの高エネルギー電磁波も用いてよい。

【0020】有機パーオキシド化合物としては、一般には熱や酸化還元系の存在で容易にラジカルを発生するものがよく、例えば、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルルミナルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、パーフルオロジメチルパーオキシド、パーフルオロジ-t-ブチルパーオキシド、パーフルオロ-t-ブチルハイドロパーオキシドなどを例示することができる。好ましいのはジアルキルタイプの化合物である。一般に活性-O-O-の量、分解温度などから種類および使用量が選ばれる。

【0021】アゾビス化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスメチルブチロニトリルなどが例示できる。本発明の組成物は、通常、含フッ素エラストマーの架橋の際に配合剤として使用される添加剤、例えば受酸剤、酸化防止剤、カーボンブラック、加工助

剤、可塑剤、顔料およびガラス繊維などのフィラーなどを目的に応じて使用できる。

【0022】各成分の混合分散手段としては、材料の粘弾性や形態に応じて適当な方法が採用され、例えば固体状の場合は通常のオープンロール、粉体ミキサーが用いられ、液状の場合は適宜通常のみキサーが用いられる。勿論、固体状の成分を溶剤に溶解または分散させて分散混合することもできる。本発明においては、組成物を調製する特に好ましい方法は、固体状の成分を溶剤に溶解または分散させて分散混合した後、溶剤を真空除去する

方法である。なお、成分(b)が成分(a)と相溶性の高いセグメントを含むブロックまたはグラフトコポリマーの場合、なお混合が容易となり、透明性、機械的性質の向上にも寄与する。

【0023】架橋方法としては、例えば、架橋シートにする場合、あらかじめ余熱した熱圧縮成型用金型に、本組成物を仕込み余熱する。余熱は、有機過酸化物の10時間半減期温度付近で、サンプルが熔融するまで行い、その後シート状に熔融成型する。そのシートを、今度は有機過酸化物の半減期時間が数分となる温度で、半減期時間の5〜7倍の時間、熱圧縮成型する。この一連の工程により架橋シートを作製する。また、必要であれば、成型後、高温でのオープン加熱処理によりシート中の残存有機過酸化物の分解除去を行う。

【0024】本発明のポリマー組成物は、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性、耐候性、耐熱性、電気絶縁性、架橋構造による高弾性、高強度化、脆性改良などの要求される場合に有効に使用される。本発明のポリマー組成物は、架橋体として、また例えば、一般の成型材料組成物、樹脂改質剤組成物、塗料組成物、接着剤組成物、シーラント、架橋剤組成物(未架橋組成物)として用いられ、これらは、電気絶縁体や保護皮膜、耐熱性樹脂、耐溶剤、耐油、耐酸、耐アルカリ性および耐薬品性樹脂、複合繊維およびシート(ガラス繊維、エンブラ樹脂との複合)、耐候性シートおよび部品などとして使用できる。本発明のポリマー組成物は、汎用のエンブラ樹脂の代替としても使用できる。また本発明の組成物に、ガラス、マイカ、その他無機酸化物や成分(b)の含フッ素ポリマー以外の耐熱性樹脂(ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイト、ポリブチレンフタレートなど)を混合分散して架橋して用いることもできる。

【0025】本発明の組成物を使用して得られた架橋体は、チューブ、パッキン、Oリング、繊維、シートなどとして使用でき、とくにエンジンまたはコンプレッサーのシール材、IC基板が好ましい。成型材料組成物は、絶縁体部品、チューブ、パッキン、Oリングなどの用途として熔融成型される。高温時の流れ性が抑えられている。連続使用温度を上げるなどの耐熱性を上げる、および耐溶剤性を上げるためには、多官能性化合物を高含量

で添加すればよい。

【0026】塗料用組成物は、建築物または家庭用調理器具などの耐候性、耐熱性、撥水撥油性を有するコーティングとして使用される。接着剤組成物は、多層フィルム間、フッ素系ポリマーと炭化水素系ポリマー間の接着用などに使用される。シーラントは、含フッ素ポリマーの特質を生かした撥水撥油性および耐候性を有するものとして用いられる。架橋剤組成物(未架橋組成物)や樹脂改質剤組成物は樹脂の機械的強度の向上効果を目的として使用される。

【0027】電気絶縁体や保護皮膜としては、シート、チューブなどに熔融成型加工されて使用される。耐熱性樹脂としては、含フッ素ポリマーの結晶融点以上の使用温度でも流動などを起こさず使用できる繊維やフィルムとして用いられる。耐溶剤、耐油、耐酸、耐アルカリ性および耐薬品性樹脂としては、高架橋構造により更に耐久性が向上した状態で使用される。複合繊維およびシートとしては、ガラス繊維やエンブラ樹脂との複合体にすることにより、それらにより主に機械的強度の補強効果を施せる。

【0028】耐候性シートおよび部品としては、成型後に加熱処理を行うことによって、耐熱性を付与したものとして用いられる。成型後の加熱処理は、通常、成型温度以上で成型物の分解温度以下で数分から数日間加熱するが、種類によって異なる。また、温度を段階的に昇温させる場合もある。また、これら全ての用途に対して、多官能性化合物(a)の含有量を高くすることにより、その材料の硬度、強度、弾性などをより高いものに調節することができる。

【0029】

【発明の好ましい態様】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これら実施例により本発明は限定されるものではない。実施例において、特記しない限り、%は重量%、部は重量部である。

【0030】なお、実施例においては以下の試験方法によって性能を評価した。

試験方法:

(1)引張試験

ASTM第5号ダンベルを用いて、引張速度100mm/minで引張破断強度(Tensile Strength: TS)、引張破断伸び(Elongation: EL)を測定した。測定装置はテンシロンUCT-500(Orientee Corporation製)を使用した。

(2)動的粘弾性率測定試験

動的粘弾性率測定装置RSA-2(Rheometrics製)を使用して、動的粘弾性率(E')、Tan δを測定した。

【0031】(3)ゲル分率(Gel Fraction: GF)測定

架橋後のフィルムをダンベル型に打ち抜いた試料片を、フラスコ中にてN,N'-ジメチルホルムアミドとアセト

ンの混合溶媒(容積比7:3)で110℃、72時間還流抽出した後、溶媒をアセトンに代え、更に90℃、2時間還流した。ゲル分を70℃、16時間真空乾燥した後、乾燥重量を秤量した。抽出前後の重量変化から、以下の式よりゲル分率を求めた。

$$\text{ゲル分率}(\%) = (\text{抽出後重量} / \text{抽出前重量}) \times 100$$

【0032】実施例1

組成物サンプル(X1)～(X3)の組成を以下に示す。ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー[サンプル(X1)]とヨウ素原子を有さないフッ素ポリマー[サンプル(X2)および(X3)]を用いた。

サンプル(X1)

I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-Iコポリマー
[両末端にヨウ素を有するビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレンコポリマー、VdF/TFE=80/20(モル%)、ヨウ素含量:0.49%、融点:約120℃、数平均分子量=52300(GPCのポリスチレン換算)]:76.3%

TAIC(トリアリルイソシアヌレート、日本化成製):22.9%

10

*パーヘキシン2.5B(日本油脂製):0.8%

【0033】サンプル(X2)

ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレンコポリマー(VdF/TFE=80/20(モル%)、数平均分子量=55500):76.3%

TAIC:22.9%

パーヘキシン2.5B:0.8%

サンプル(X3)

ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレンコポリマー(VdF/TFE=80/20(モル%)、数平均分子量=55500):100%

TAIC:0%

パーヘキシン2.5B:0%

組成物サンプルを、150℃、10minの熱圧縮成型後、180℃、20minの二次加硫により架橋フィルム(厚さ:1.0mm)を成型した。このフィルムの機械的性質の室温および150℃での測定結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

サンプルNo.	(X1)	(X2)	(X3)
引張破断強度[Kgf/cm ²]	600	400	530
室温			
引張破断伸び(%)	100	90	480
室温			
粘弾性率[dyne/cm ²]	9.0E9	1.0E10	8.0E9
室温			
引張破断強度[Kgf/cm ²]	90	10	流動したため測定不可
150℃			
引張強度伸び(%)	125	40	流動したため測定不可
150℃			
粘弾性率[dyne/cm ²]	1.05E8	2.0E7	流動したため測定不可
150℃			

【0035】実施例2

I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-Iコポリマー
[VdF/TFE=80/20(モル%)、ヨウ素含有量=0.15%、数平均分子量=172000(ポリスチレン換算)]、TAIC、パーヘキシン2.5Bのブレンド組成物において、TAIC配合量を変えてフィルムを※

※作成した。フィルムの150℃での機械的性質を測定した。結果を表2に示す。なお、パーヘキシン2.5Bの量は、すべての場合においてポリマーおよびTAICの総量100部に対して1部であった。

【0036】

【表2】

TAIC 含量(%)	0	9.1	20	23.1	28.6
引張破断強度[Kgf/cm ²]	20	45	120	130	125
引張破断伸び(%)	320	260	370	330	260
粘弾性率[dyne/cm ²]	2.6E7	4.0E7	9.0E7	1.0E8	1.8E8

【0037】実施例3

I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-Iコポリマー
[両末端にヨウ素を有するビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレンコポリマー、VdF/TFE=80/20(モル%)、ヨウ素含量:0.25%、数平均分子量=103000(GPCのポリスチレン換算)]、TAIC、パーヘキシン2.5Bのブレンドにおいて、T

TAICの配合量を変えてフィルムを作成した。フィルムについて、架橋による耐薬品性改良の効果を調べるためにゲル分率を測定した。その結果を表3に示す。パーヘキシン2.5Bの量はポリマーおよびTAICの総量100部に対して2.0部であった。また、DMF/アセトン混合溶媒を使用して、ゲル分率を測定した。

【0038】

50

【表3】

TAIC 含量 (%)	1.0	3.8	9.1
1.8	2.5	7.5	
ゲル分率 (%)	84	94	96 98 99 99

【0039】実施例4

本実施例においては、各種多官能性モノマーによる架橋組成物(Y1およびY2)から得た架橋フィルムの機械的強度を比較した。以下に示すサンプルからフィルムを作成して、フィルムの機械的強度を測定した。結果を表4に示す。含フッ素ポリマーとしては、I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-I コポリマー [両末端にヨウ素を有するビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレンコポリマー、VdF/TFE=80/20(モル%)、ヨウ素含量:0.49%、数平均分子量=52300(GPCのポリスチレン換算)]を用いた。

サンプル(Y1)

I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-I コポリマー: *

* 83%

TAIC: 17%

パーヘキシシン2.5B: 1.0部 (ポリマーおよびTAICの総量100部に対し)

サンプル(Y2)

I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-I コポリマー: 83%

TRIAM-705(トリアリルトリメリテート、和光純薬製): 17%

パーヘキシシン2.5B: 1.0部 (ポリマーおよびTAICの総量100部に対し)

【0040】

【表4】

	(Y1)	(Y2)
引張破断強度[Kgf/cm ²]	540	530
室温		
引張破断伸び (%)	182	180
室温		
引張破断強度[Kgf/cm ²]	80	70
150℃		
引張破断伸び (%)	175	125
150℃		

【0041】実施例5

500ccの丸底フラスコに、ヨウ素末端を有するフッ素ポリマーディスパージョン 250g [固形分45.4g、I-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-I コポリマー (両末端にヨウ素を有するビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレンコポリマー、VdF/TFE=80/20(モル%)、ヨウ素含有量=0.73%、数平均分子量=34600)]、TAIC 1.95gを仕込み、十分に攪拌させた。その後、過硫酸アンモニウムを17.7mg加え、窒素気流下、250回転/分で攪拌しつつ、80℃で1.5時間、乳化重合を行い、TAICが両末端に結合するポリマーを合成した。重合後のポリマーの精製は、凍結凝析した固形分を1リットルの純水中に入れ、高速攪拌分散した後、ガラスフィルターで濾過するという洗浄作業を3回、同じ作業をメタノールで2回行った後、100℃で24時間真空乾燥することにより行った。精製後のポリマーの元素分析およびIR測定から、ポリマー粒子中のTAICの存在が確認された。元素分析では、TAIC含有量は2.9%であった。

【0042】TAICモノマーと前記末端TAIC化していないヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の原料ポリマー) および前記末端TAIC化したヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の最終ポリマ

ー)との相溶性を調べた。方法としては、試験管中に、これらポリマーとTAICモノマーを同重量入れ、オイルバスにてポリマー融点(120℃)以上の190℃に昇温して、熔融時の透明性および熔融粘度の目視確認により行った。その結果、前者に比べ、後者のポリマーの方が熔融時の透明性および熔融粘度の上昇が明確に確認された。このことから、末端TAIC化により、TAICとフッ素ポリマーとの相溶性が向上することが確認された。

【0043】実施例6

図1に、末端TAIC化したヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の最終ポリマー)、ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI-(CH₂CF₂)_m-(CF₂CF₂)_n-I コポリマー]、TAIC、およびパーオキサイドとしてパーヘキシシン2.5Bを用いて下記サンプル1~4の組成物を架橋成型したフィルムのTAIC含有量と粘弾性率(E')およびtanδの関係を示した。図1より、TAIC高含有量化に伴い、高温での粘弾性率がより高くなる傾向を示した。

【0044】サンプル1 (図1のA1、A2)

TAIC仕込み量: 47.5%

使用ポリマー: ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI-(CH₂CF₂)_m

—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー] / 末端TAIC化したヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の最終ポリマー)=1/1 (重量比)

パーオキサイド: 1部 (ポリマーおよびTAICの総量を100部に対し)

【0045】 サンプル2 (図1のB1、B2)

TAIC仕込み量: 43.4%

使用ポリマー: ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI—(CH₂CF₂)_m—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー] / 末端TAIC化したヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の最終ポリマー)=1/1 (重量比)

パーオキサイド: 1部 (ポリマーおよびTAICの総量を100部に対し)

【0046】 サンプル3 (図1のC1、C2)

TAIC仕込み量: 28.6%

使用ポリマー: ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI—(CH₂CF₂)_m—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー]

パーオキサイド: 1部 (ポリマーおよびTAICの総量を100部に対し)

【0047】 サンプル4 (図1のD1、D2)

TAIC仕込み量: 23.1%

使用ポリマー: ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI—(CH₂CF₂)_m—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー]

パーオキサイド: 1部 (ポリマーおよびTAICの総量を100部に対し)

【0048】 実施例7

末端TAIC化していないヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例1のサンプル(X1)におけるI—(CH₂CF₂)_m—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー) と実施例5で合成した末端TAIC化したヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の最終ポリマー) とをそれぞれ次の組成でTAIC、およびパーオキサイドとしてパーヘキシン2.5Bを用いて架橋成型し、TAICの高含有量体架橋フィルムを得、その粘弾性率、およびtan δの測定を行った。その結果を図2に示す。図2より明らかなように、末端TAIC化したヨウ素末端を有するフ

ッ素ポリマーを用いて成型した架橋フィルムの方が高温時の弾性率がより大きかった。また、末端TAIC化したポリマーから作製したフィルムは、末端TAIC化していないポリマーから作製したフィルムと比べて、フィルムの透明性が良かった。

【0049】 サンプル2 (図2のB1、B2)

TAIC仕込み量: 43.4%

使用ポリマー: ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI—(CH₂CF₂)_m—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー] / 末端TAIC化したヨウ素末端を有するフッ素ポリマー (実施例5の最終ポリマー)=1/1 (重量比)

パーオキサイド: 1部 (ポリマーおよびTAICの総量を100部に対し)

【0050】 サンプル5 (図2のE1、E2)

TAIC仕込み量: 43.4%

使用ポリマー: ヨウ素末端を有するフッ素ポリマー [実施例1のサンプル(X1)におけるI—(CH₂CF₂)_m—(CF₂CF₂)_n—I コポリマー]

パーオキサイド: 1部 (ポリマーおよびTAICの総量を100部に対し)

【0051】

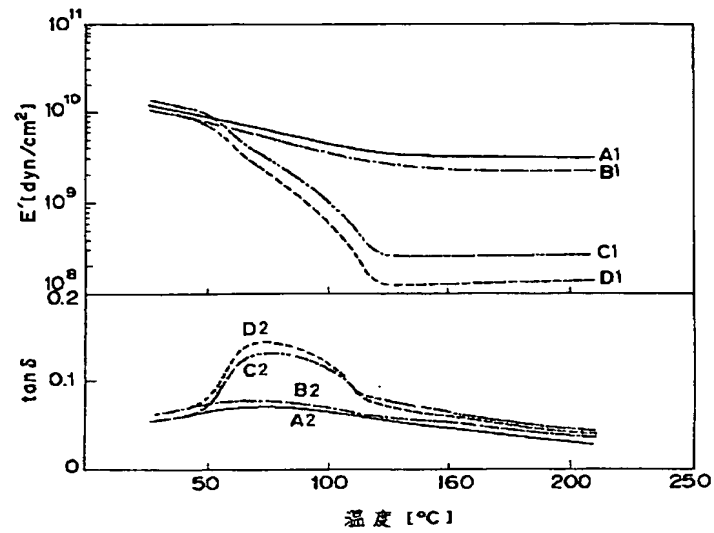
【発明の効果】本発明によれば、優れた耐薬品性および耐候性を有しており、さらに、高い引張強度および引張伸びを有する硬化物が得られる。本発明においては、従来の多官能性化合物の使用量のものと比較して、その高架橋構造により、ポリマーの結晶融点以上での流動や耐クリープ性などの問題点が改良され、硬化物の引張破断強度や粘弾性率などの高温時の機械的性質が高いという予想外の改良結果を示す。また、本発明においては、TAIC等の多官能性化合物のホモポリマーの欠点である脆性については含フッ素ポリマーによる補強により、また成型性についてはあらかじめ組成物を成型した後に架橋することにより改良される。

【図面の簡単な説明】

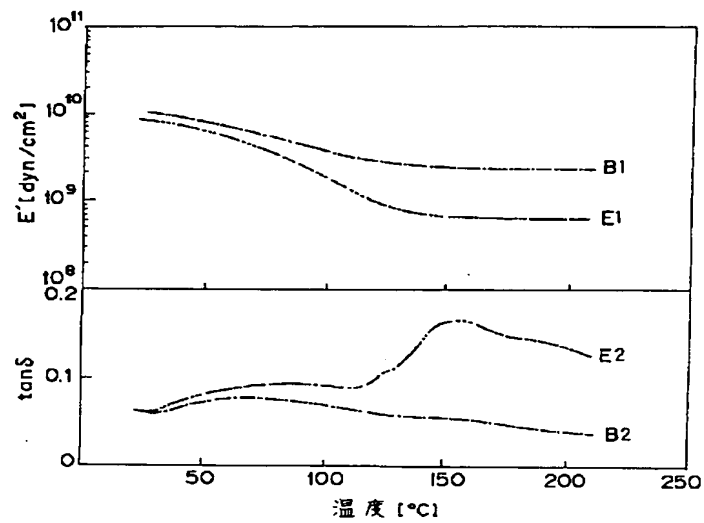
【図1】 架橋フィルムにおけるTAIC含有量と粘弾性率(E')およびtan δの関係。

【図2】 使用ポリマーと架橋フィルムの粘弾性率(E')およびtan δとの関係。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 9 K 3/10

H 0 1 B 3/30

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 9 K 3/10

H 0 1 B 3/30

技術表示箇所

M

P

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)